Über μ-α-N-Imidazole

und einige Derivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Paul Donath

aus Calau.

ACAD. LAND.-HAT. BIBL.

Rostock

Carl Hinstorffs Buchdruckerei

1903.

Referent: Herr Prof. Dr. A. Michaelis

Dem Andenken

seiner verstorbenen Eltern

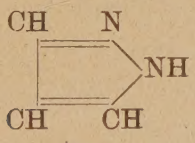
gewidmet

vom Verfasser.

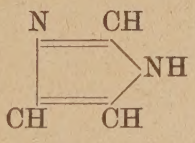
Einleitung.

Die Isomerie der Imidazole — auch Glyoxaline genannt — mit den Pyrazolverbindungen ist schon seit längerer Zeit bekannt; beide Körperklassen enthalten eine cyklische Verkettung von drei Kohlenstoff- und zwei Stickstoffatomen.

Während aber die letzteren im Pyrazolringe benachbart, also in Orthostellung stehen, sind sie beim Imidazol metaständig, d. h. durch eines der Kohlenstoffatome getrennt:



Pyrazol



Imidazol.

Hobrecker[1] und Hübner[2] stellten zuerst für die durch Reduktion der o-Nitranilide entstandenen sogenannten Anhydrobasen die Imidazolkonstitution fest, welche dann auch von Ladenburg[3] für die aus

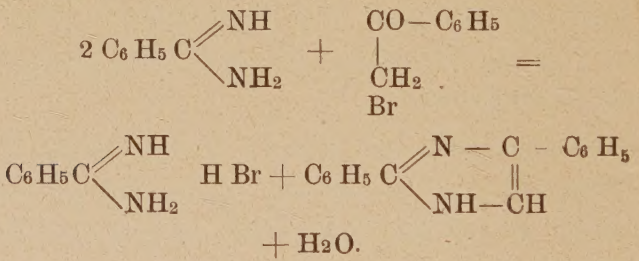
1) Ber. V. 920.
2) Ann. 208, 278; 209, 339; 210, 328.
3) Ber. X, 1126; XI, 590.

aromatischen Diaminen und Aldehyden erhaltenen sogenannten Aldehydinbasen nachgewiesen wurde.

Eine neue Synthese zur Gewinnung von substituierten Imidazolen ist in letzter Zeit von Kunckell[1] gefunden worden.

Man erhitzt eine Lösung von Benzamidin und ω-Halogenketonen in Chloroform, wobei unter Austritt von Wasser und Abspaltung von Bromwasserstoffsäure die Imidazolbildung von statten geht.

Weppner[2] stellte auf diese Weise das μ-α-Di-Phenyl-Imidazol aus Bromacetophenon und Benzamidin dar:



Laudon[3] wandte an Stelle von Bromacetophenon α Brom-n-Propylphenylketon und α Brom-n-Propyltolylketon an und erhielt so das μ-α-Di-Phenyl-β-Äthylimidazol bezw.: μ-Phenyl-α-Tolyl-β-Äthyl-Imidazol.

Witte[4] liess Brompropiophenon und homologe Ketone auf Benzamidin einwirken und bekam die entsprechenden substituierten Imidazole.

---

1) Ber. XXXIV, 637.
2) Inaug.-Diss. Rostock 1899.
3) Inaug.-Diss. Rostock 1901.
4) Inaug.-Diss. Rostock 1901.

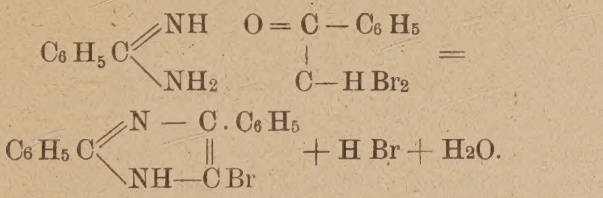
Ebenso erhielt Hossbach[2] durch Einwirkung von p-Tolenylamidin auf ω-Halogenketone isomere Verbindungen, wie Witte erzielt hatte.

Dass auch die Amidohalogenketone mit Benzamidin zur Bildung von Imidazolen führen, bewies Matz in seiner Dissertation (Rostock 1901).

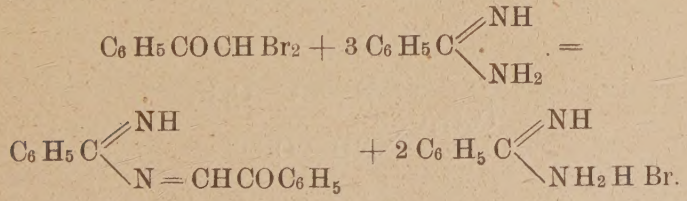
Die Einwirkung von Benzamidin auf Dihalogenketone gestaltet sich insofern anders, als nicht Imidazole, sondern substituierte Amidine entstehen.

So untersuchte Bauer[1] das Verhalten von Amidinen auf Dibromacetophenon näher.

Der Theorie nach hätte man, da Halogen und Carbonylsauerstoff locker an das Kohlenstoffatom gebunden sind, ein halogensubstituiertes Imidazol erwarten können nach der Gleichung:



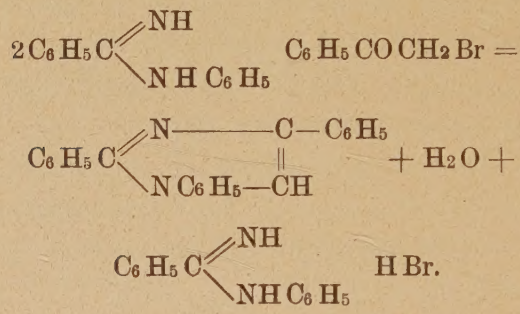
Doch bildete sich statt eines Imidazols ein substituiertes Benzamidin: das Phenacal-Benzamidin, indem ein Molekül Keton auf drei Moleküle Benzamidin einwirkte nach dem Schema:



1) Inaug.-Diss. Rostock 1901.
2) Inaug.-Diss. Rostock 1902.

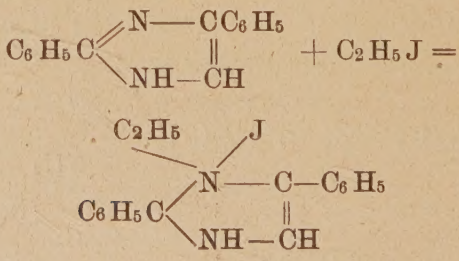
Auf Anregung von Herrn Privatdozent Dr. Kunckell hatte ich es mir zur Aufgabe gemacht, N-substituierte Imidazole darzustellen.

Indem ich Benzenyl-Phenylamidin der Einwirkung von Bromacetophenon aussetzte, glaubte ich, direkt zu solchen Verbindungen gelangen zu können:



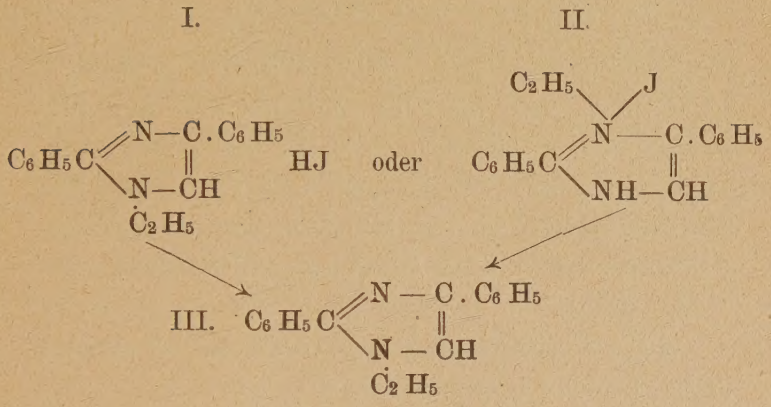
Da diese Versuche aber zu keinem positiven Resultat führten, musste ich einen indirekten Weg einschlagen.

Zu diesem Zweck lagerte ich an das μ-α-Di-Phenyl-Imidazol zunächst Jodalkyl an.



Da durch feuchtes Silberoxyd, sowie durch verdünnte Natronlauge das Jod leicht als Jodwasserstoffsäure ab-

gespalten wird, kann man folgende beiden Formeln für das Jodaethylat annehmen.



Das Formelbild I wäre das jodwasserstoffsaure Salz des N-aethylierten Imidazols, während das Bild II das Jodaethylat darstellt.

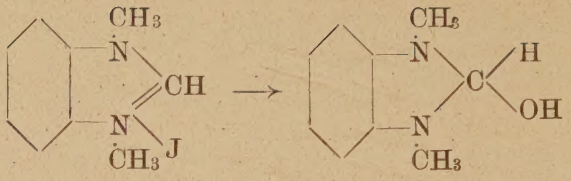
Schon früher[1] ist erkannt worden, dass N-alkylierte Imidazole, so z. B. das N-Monomethylbenzimidazol noch ein Jodalkyl zu addieren vermögen, was auch bei dem μ-α-Di-Phenyl-N-Äthyl-Imidazol der Fall war.

Während nun O. Fischer[2] durch Auflösen des Dimethyl-Benzimidazoljodids in Wasser und Versetzen mit Natronlauge eine halogenfreie basische Substanz erhielt, die keine Ammoniumverbindung, sondern Carbinolform besass

---

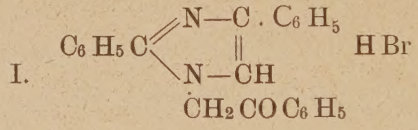
1) Ber. XXV, 2841.

2) Ber. XXXIV, 936.

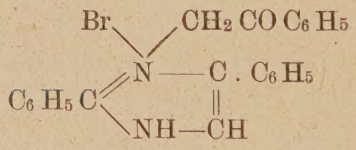


ist es mir nicht gelungen, entsprechende Verbindungen zu erhalten, da, wie oben gesagt, Jod als Jod wasserstoffsäure abgespalten wird; ich erhielt zwar durch Behandeln vorgenannten Imidazol - Jodäthylats mit Natronlauge eine halogenfreie Substanz, deren Analysen aber keine bestimmte Verbindung erkennen liessen.

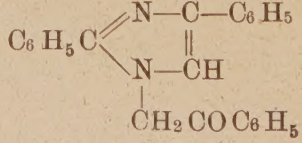
Auch Bromacetophenon lässt sich an das μ-α-Di-Phenyl-Imidazol leicht anlagern:



oder



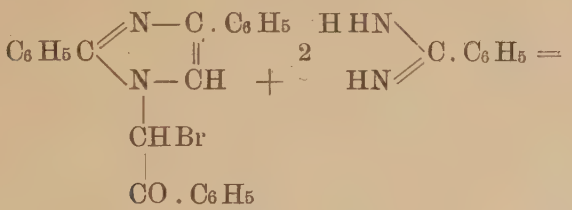
Die Abspaltung des Broms als Bromwasserstoffsäure durch Natronlauge führt zu dem μ-α-Di-Phenyl-N-Phenacyl-Imidazol:

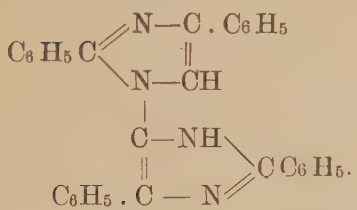


Der Ketoncharakter dieser Verbindung wurde durch die Bildung eines Hydrazons und eines Oxims nachgewiesen.

Behandelt man das μ-α-Di-Phenyl-N-Phenacyl-Imidazol mit Brom in der Kälte, so wird ein Molekül Brom aufgenommen. Ich nehme an, dass hierbei das Brom in die Methylengruppe des Phenacylrestes getreten ist; denn, wenn das Bromatom ein Wasserstoffatom eines Phenylrestes substituiert hätte, würde doch sicher bei Anwendung von überschüssigem Brom ein Dibrom- resp. Tribromprodukt entstanden sein.

Durch erneute Einwirkung von Benzamidin auf letztgenannte Verbindung hoffte ich zu einem i-Glycosinderivat zu gelangen, indem abermals hätte Ringschluss eintreten können nach der Gleichung:



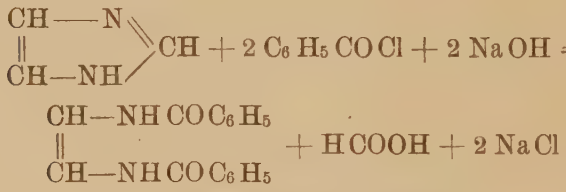


Die diesbezüglichen Versuche führten aber zu keinem positiven Resultat.

An Stelle von Jodalkylen und Bromacetophenon lassen sich auch chlor- und bromessigsaures Äthyl, Äthylenbromhydrin, chlorkohlensaures Äthyl, sowie 1-Chlormethyl-4-Bromphenylketon an das μ-α-Di-Phenyl-Imidazol anlagern, doch konnte eine Anlagerung von

Dibromacetophenon, Methylenjodid, Chloracetessigsäureäthylester, sowie Benzoylchlorid nicht erreicht werden.

Bamberger und Berlé[1] geben übrigens schon an, dass Acyle nur schwierig in die Glyoxaline einzuführen sind und dass bei Einwirkung von Benzoylchlorid und Natronlauge eine Sprengung der cyklischen Verkettung stattfindet unter Bildung benzoylierter Diamine und Abspaltung des zwischenständigen Kohlenstoffatoms:



Dibenzoyldiamidoäthylen

Brom wirkt auf Imidazole direkt substituierend ein und zwar gelingt die Substituierung am besten in wässeriger Lösung im Einschmelzrohr bei höherer Temperatur. Bei einem grossen Überschuss von Brom war es möglich, vier Atome einzuführen.

Die Imidazole sind sehr beständige Verbindungen; so z. B. wurde das μ-α-Di-Phenyl-Imidazol durch Natronlauge selbst bei höherer Temperatur nicht aufgespalten.

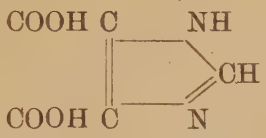
Mit konzentrierter Schwefelsäure liefert dasselbe eine Sulfosäure, konzentrierte Salpetersäure führte es in eine Nitroverbindung über.

---

1) Ann. 272, 342

Durch Oxydationsreagentien werden die Glyoxaline wenig verändert.

Bamberger[1] erhielt durch Oxydation des Benzimidazols mit Kaliumpermanganat eine α-β-Glyoxalindicarbonsäure:

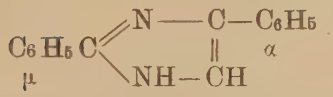


die sich aber schon beim Erhitzen wieder in Kohlensäure und Glyoxalin spaltete.

Gegen Reduktionsmittel sind die Glyoxalinverbindungen gleichfalls sehr beständig; selbst eins der stärksten Reduktionsmittel, welches ich anwandte, die Zinkstaubdestillation, führte zu keiner Hydroverbindung, sondern es wurde das Ausgangsmaterial zurückerhalten.

Experimenteller Teil.

μ-α-Di-Phenyl-Imidazol.

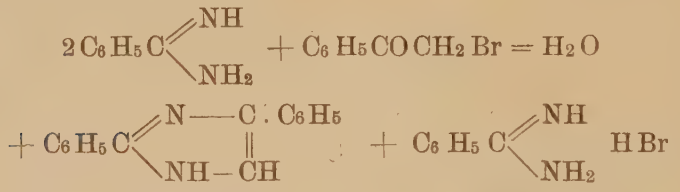


Zur Darstellung dieses zuerst von Weppner gewonnenen Körpers löste ich 14 g salzsaures Benzamidin in lauwarmem Wasser auf, — in heissem Wasser tritt leicht Zersetzung unter Rotfärbung ein —, versetzte die abgekühlte Lösung mit konzentrierter Natronlauge bis zur milchigen Trübung und schüttelte die ausgeschiedene Base im Scheidetrichter mehrmals mit Chloroform aus. Zu dieser über Ätzkali getrockneten Lösung des Benzamidins wurden allmählich 6 g ω-Bromacetophenon hinzugefügt. Schon ohne äussere Temperaturzufuhr macht sich die Reaktion bemerkbar, indem sich die anfangs wasserhelle Flüssigkeit unter Erwärmen gelb färbt und infolge von Wasserabspaltung trübt. Zur Beendigung der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch alsdann drei bis vier Stunden in einem Kölbchen am Rückflusskühler erhitzt, das Chloroform auf dem Wasserbade

verdampft und die zurückbleibende gelbe, harzige Masse, zur Entfernung des sich gebildeten bromwasserstoffsauren Benzamidins, wiederholt mit warmem Wasser ausgewaschen.

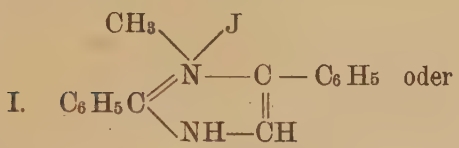
Das zurückbleibende Produkt wurde scharf getrocknet und durch mehrmaliges Anreiben und Auswaschen mit kaltem Benzol von den Verunreinigungen befreit. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol resultierten schöne stark lichtbrechende Krystalle, die bei 193° schmolzen.

Der Verlauf der Reaktion lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

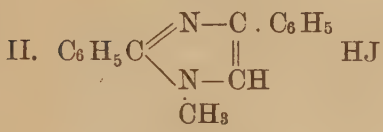


Das Imidazol löst sich leicht in Chloroform und Alkohol, schwerer in Benzol. Aus letzterem krystallisiert es in kleinen weissen Nadeln. In Wasser ist die Verbindung unlöslich, dagegen leicht löslich in Essigsäure und Weinsäurelösung.

Das μ-α-Di-Phenyl-Imidazol-Jodmethylat.



I. C_6H_5C (N(CH$_3$)(J)—C—C_6H_5 ; NH—CH) oder



II. C_6H_5C (N—C . C_6H_5 ; N—CH ; CH_3) HJ

wird am besten erhalten, indem man das Imidazol mit der molekularen Menge Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung fünf Stunden im Schiessrohr auf 100° erhitzt. Der Rohrinhalt stellt nach dem Erkalten eine aus Nadeln zusammengesetzte Masse von Di-Phenyl-Imidazol-Jodmethylat dar, das nach dem Waschen mit Äther fast rein ist. Aus heissem Wasser umkrystallisiert bildet es weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 157°. Das Jodmethylat ist löslich in Alkohol und heissem Wasser, unlöslich in Äther und kann infolgedessen aus der alkoholischen Lösung durch Zusatz von Äther gefällt werden.

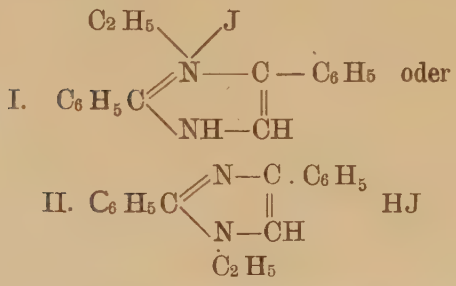
Auch durch zehnstündiges Erhitzen am Rückflusskühler konnte das Jodmethylat erhalten werden, doch die Ausbeute war bei weitem geringer, als nach der oben beschriebenen Methode.

Jodbestimmung.

0,2110 g Substanz ergaben 0,1362 g Jodsilber, entsprechend 0,0736 g Jod oder 34,88 % Jod.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{16}H_{15}N_2J = 264$ Mol.-Gew.	
$J = 35{,}08\ \%$	$J = 34{,}88\ \%$.

μ-α-Di-Phenyl-Imidazol-Jodäthylat.



Die Anlagerung eines Moleküls Jodäthyl geht glatt von statten, wenn man das μ-α-Di-Phenyl-Imidazol in alkoholischer Lösung drei bis vier Stunden mit überschüssigem Jodäthyl am Rückflusskühler erhitzt.

Bei dieser Manipulation hinterblieb eine klare Flüssigkeit, die zunächst auf dem Wasserbade beinahe bis zur Trockene eingedampft, mit wenig absolutem Alkohol aufgenommen und bis zur eben eintretenden Trübung mit Äther versetzt wurde. Nach kurzer Zeit begann das Jodäthylat sich in weissen Nadeln auszuscheiden, die nach dem Abfiltrieren vor Licht geschützt werden mussten, da sie sich leicht gelb färbten. Schmelzpunkt 162°.

Das Jodäthylat ist leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser, unlöslich in Äther.

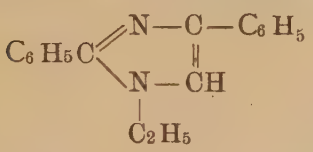
Um eine gute Ausbeute zu erzielen, arbeitet man am zweckmässigsten mit wasserfreien Agentien.

Jodbestimmung.

0,1282 g Substanz ergaben 0,0795 g Jodsilber, entsprechend 0,04296 g Jod oder 33,51 % Jod.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{17}H_{17}N_2J = 376$ Mol.-Gew.	
$J = 33{,}77\ \%$	$J = 33{,}51\ \%$.

μ-α-Di-Phenyl-N-Äthyl-Imidazol.



Molekulare Mengen Jodäthyl und μ-α-Di-Phenyl-Imidazolsilber, welch letzteres aus einer alkoholischen Lösung von Imidazol, der etwas Ammoniak zugesetzt ist, durch Versetzen mit konzentrierter salpetersaurer Silberlösung entsteht, wurden in einem Erlenmeyer'schen Kolben mehrere Stunden in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler erhitzt. Unter Abscheidung von Jodsilber bildete sich dann eine Lösung des μ-α-Di-Phenyl-N-Äthyl-Imidazols, welche abfiltriert und bis zur Krystallisation eingedampft wurde. Nach dem Trocknen des Produktes auf Tonplatten wurde dasselbe nochmals in Alkohol, dem etwas Benzol zugesetzt wurde, aufgelöst, durch Kochen mit Tierkohle gereinigt und zur Krystallisation bei Seite gestellt.

Nach Verlauf einiger Tage schieden sich kleine Nädelchen aus, die, abfiltriert und im Exsikkator getrocknet, bei 194° schmolzen, in Alkohol leicht, in Äther und Benzol schwer löslich waren.

I. Kohlenwasserbestimmung:

0,1021 g Substanz ergaben 0,3085 g CO_2 und 0,0618 g H_2O.

II. Stickstoffbestimmung:

0,1535 g Substanz lieferten 15 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 752,5 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{17}H_{16}N_2 = 248$ Mol.-Gew.	
C = 82,25 %	C = 82,40 %
H = 6,45 „	H = 6,72 „
N = 11,30 „	N = 11,17 „

Das gleiche Produkt erhielt ich durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf μ-α-Di-Phenyl-Imidazol-Jodäthylat.

Zwei Gramm von letzterem wurden in Alkohol gelöst und solange mit feuchtem Silberoxyd im Überschuss geschüttelt, bis eine filtrierte Pobe auf Zusatz von Silbernitratlösung und einigen Tropfen Salpetersäure keine Halogenreaktion mehr zeigte, welches Verfahren mehrere Stunden in Anspruch nahm. Alsdann filtrierte ich den aus Jodsilber und feuchtem Silberoxyd bestehenden Niederschlag ab und kochte das halogenfreie Filtrat längere Zeit mit gereinigter Tierkohle aus. Nach dem Filtrieren wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingeengt und nach Zusatz von etwas Benzol der Krystallisation überlassen.

Dass sich dasselbe Produkt gebildet hatte, wie das aus Imidazolsilber und Jodäthyl dargestellte, zeigte sowohl der Schmelzpunkt 194°, als auch die Analysen.

I Kohlenwasserstoffbestimmung.

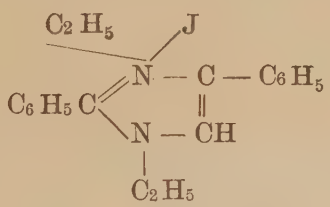
0,1207 g Substanz ergaben 0,3631 g CO_2 und 0,071 g H_2O.

II. Stickstoffbestimmung

0,122 g Substanz ergaben bei 16° und 754 mm Druck 16 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{17}H_{16}N_2$ = 248 Mol.-Gew.	
C = 82,25 %	C = 82,04 %
H = 6,45 „	H = 6,57 „
N = 11,30 „	N = 11,30 „

Jodaethylat des μ-α-Di-Phenyl-N-Äthyl-Imidazols.



An das vorgenannte μ-α-Di-Phenyl-N-Äthyl-Imidazol lässt sich nochmals ein Molekül Jodäthyl anlagern, wenn man ersteres ungefähr drei Stunden in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Jodäthyl am Rückflusskühler erhitzt. Das hellgelbe Reaktionsprodukt wird alsdann eingeengt, mit wenig absolutem Alkohol aufgenommen und die Lösung in viel wasserfreien Äther gegossen, wobei das Jodäthylat in dichten, weissen Flocken ausfällt.

Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bilden sich kleine, weisse Nadeln, die bei 154° schmelzen, leicht löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Wasser und unlöslich in Äther sind.

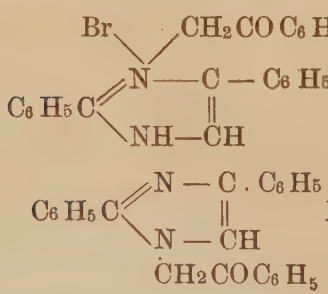
Jodbestimmung.

0,1880 g Substanz ergaben 0,1090 g Jodsilber, entsprechend 0,0589 g Jod oder 31,33 % Jod.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{19}H_{12}N_2J = 404$ Mol.-Gew.	
$J = 31{,}43\ \%$	$J = 31{,}33\ \%$.

Durch Behandlung dieses Jodäthylats mit halogenfreier Natronlauge hoffte ich an Stelle des Jodatoms eine Hydroxylgruppe einführen zu können, weil sich kein Wasserstoffatom als Jodwasserstoffsäure mehr ausscheiden liess. Ich erhielt zwar eine halogenfreie Substanz, deren Analysen aber nicht auf die gewünschte Hydroxylverbindung stimmten.

μ-α-Di-Phenyl-Imidazol-Phenacylbromid.



Ebenso leicht wie Jodalkyl addiert sich auch Phenacylbromid an Imidazole.

Erhitzt man molekulare Mengen μ-α-Di-Phenyl-Imidazol und Phenacylbromid drei Stunden lang in alkolischer Lösung am Rückflusskühler und giesst dann die Lösung unter ständigem Umrühren in wasserfreien Äther, so wird eine quantitative Anlagerung des Bromides bewirkt. Der flockige Niederschlag wird zur nochmaligen Reinigung abfiltriert, in wenig absolutem Alkohol gelöst und mit wasserfreiem Äther bis zur eben eintretenden Trübung versetzt. Im Verlaufe weniger Stunden begann die Krystallisation an den Wänden des Gefässes, die durch Reiben mit einem Glasstabe noch gefördert werden konnte.

Das so erhaltene Produkt stellt kleine weisse Nadeln dar vom Schmelzpunkt 222°.

Das μ-α-Di - Phenyl - Imidazol - Phenacylbromid ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwieriger in heissem Wasser und unlöslich in wasserfreiem Äther.

I. Kohlenwasserstoffbestimmung.

0,1004 g Substanz ergaben 0,2420 g CO_2 und 0,0425 g H_2O.

II. Stickstoffbestimmung:

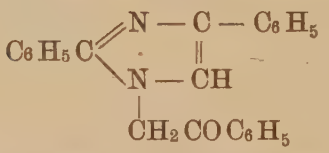
0,1306 g Substanz ergaben bei 18° und 742 mm Druck 8,0 ccm feuchten Stickstoff.

III. Brombestimmung

0,2420 g Substanz ergaben 0,1090 g Bromsilber, entsprechend 0,0463 g Brom oder 19,13 % Brom.

	Berechnet:	Gefunden:
für $C_{23}H_{19}N_2OBr$ = 419	Mol.-Gew.	
	C = 65,87 %	C = 66, 0 %
	H = 4,53 „	H = 4,72 „
	N = 6,68 „	N = 6,90 „
	Br = 19,09 „	Br = 19,13 „

μ-α-Di-Phenyl-N-Phenacyl-Imidazol.



Zur Darstellung dieses Körpers wurden 3 g μ-α-Di-Phenyl-Imidazol-Phenacylbromid in circa 30—40 g Alkohol durch Erwärmen gelöst und in die noch heisse Lösung allmählich halogenfreie Natronlauge — durch Eintragen von metallischem Natrium in Wasser frisch bereitet — gegossen. Zum Gelingen der Reaktion ist es erforderlich, dass die Natronlauge in grosser Verdünnung und immer nur in kleinen Mengen der warmen, alkoholischen Lösung des Di-Phenyl-Imidazol-Phenacylbromids zugesetzt wird, da im anderen Falle die Flüssigkeit sogleich milchig trübe wird und alle Versuche, Krystalle daraus zu erhalten, scheiterten.

Schon in der Wärme bemerkt man die Ausscheidung von schönen, hellgelben Blättchen, die noch vor dem Erkalten der Flüssigkeit abgesaugt, mit stark verdünntem Alkohol ausgewaschen und auf Tonplatten getrocknet wurden. Durch nochmaliges Auflösen des

Produktes in Alkohol, Erwärmen und Zusatz von wenig Wasser wurden weisse, analysenreine Blättchen vom Schmelzpunkt 143° erhalten. Lässt man die alkoholische Lösung de μ-α-Di-Phenyl-N-Phenacyl-Imidazols bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, so scheiden sich aus derselben grosse, wohl ausgebildete, tafelförmige Krystalle von demselben Schmelzpunkte, wie oben angegeben, aus.

I. Kohlenwasserstoffbestimmung.

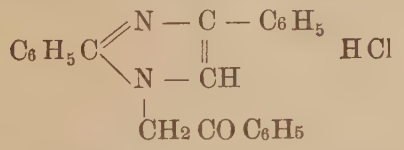
0,1220 g Substanz ergaben 0,3640 g CO_2 und 0,062 g H_2O.

II. Stickstoffbestimmung.

0,1222 g Substanz ergaben bei 9° und 775 mm Druck 9,0 ccm feuchten Stickstoff.

	Berechnet:	Gefunden:
für $C_{23}H_{18}N_2O = 338$ Mol.-Gew.		
	C = 81,65 %	C = 81,4 %
	H = 5,32 „	H = 5,6 „
	N = 8,28 „	N = 8,7 „

Das salzsaure μ-α-Di-Phenyl-N-Phenacyl-Imidazol



erhielt ich durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine wasserfreie, alkoholische Lösung obiger Base, der etwas wasserfreier Äther zugesetzt war. Das Einleiten setzte ich etwa eine Viertelstunde hindurch

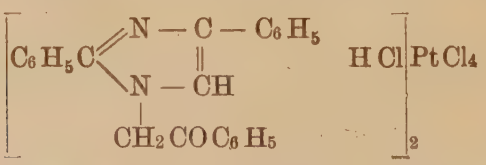
fort und fügte dann noch etwas Äther hinzu. Die sich ausscheidenden weissen Flocken wurden durch Erwärmen in Alkohol gelöst; beim Erkalten krystallisierten weisse Nadeln aus, deren Schmelzpunkt bei 236 ° — 238 ° liegt. Das Salz löst sich leicht in Alkohol, schwieriger in Benzol und Wasser. Auch durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine Lösung von wasserfreiem Benzol konnte das Salz in der oben angeführten Weise erhalten werden.

Chlorbestimmung:

0,2035 g Substanz ergaben 0,076 g Chlorsilber, entsprechend 0,0188 g Chlor oder 9,24 % Chlor.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{23}H_{19}N_2OCl = 374{,}5$ Mol.-Gew.	
$Cl = 9{,}5\ \%$	$Cl = 9{,}24\ \%$.

Zur Darstellung des Chloroplatinats des μ-α-Di-Phenyl-N-Phenacyl-Imidazols



verwandte ich das salzsaure Salz, und zwar löste ich letzteres in Alkohol auf, setzte dieser Lösung eine genügende Menge zehnprozentiger Platinchloridlösung zu und engte diese Mischung noch etwas auf dem Wasserbade ein.

Nach einiger Zeit schied sich das Doppelsalz in gelben Kryställchen aus, die abfiltriert, tüchtig mit ätherhaltigem Alkohol gewaschen und auf einer Tonplatte im evakuierten Exsikkator getrocknet wurden.

Das Platindoppelsalz ist leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser und unlöslich in Äther; es zeigt keinen bestimmten Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich bei 190°.

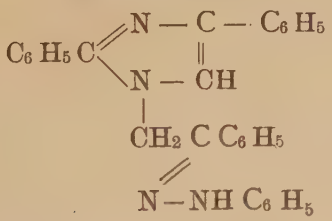
Platinbestimmung.

0,2832 g Substanz ergaben nach dem Glühen 0,0508 g Platin.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{46}H_{38}N_4O_2Cl_6Pt$ = 1086 Mol.-Gew.	
Pt = 17,95 %	Pt = 17,90 %.

Um den Ketoncharakter im μ-α-Di-Phenyl-N-Phenacyl-Imidazol zu beweisen, stellte ich das

Phenylhydrazon.



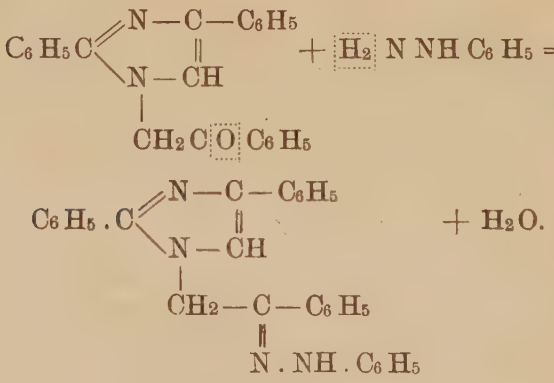
her.

Eine kleine Menge des μ-α-Di-Phenyl-N-Phenacyl-Imidazols wurde in einem weiten, starkwandigen Reagenzglase mit frisch destilliertem Phenylhydrazin übergossen, ein Steigrohr aufgesetzt und zwei bis drei Stunden im Wasserbade erwärmt. Zur Bindung des überschüssigen Phenylhydrazins setzte ich verdünnte

Essigsäure hinzu und erwärmte wiederum, wodurch die anfangs trübe Flüssigkeit klar wurde. Nach dem Erkalten bemerkte man an den Wandungen des Reagenzglases die Abscheidung einer gelbbraunen, harzigen Masse, welche nach wiederholtem Auswaschen mit stark verdünnter Essigsäure in ein lockeres Pulver zerfiel, das in Alkohol gelöst und in einem Schälchen zur Krystallisation gebracht wurde.

Nach Verlauf eines Tages hatte sich ein hellgelber, körnig krystallinischer Körper abgeschieden, der bei 198° schmolz.

Die Bildung des Hydrazons wird durch folgende Formel veranschaulicht:



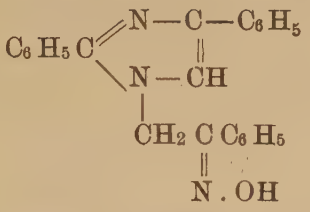
Stickstoffbestimmung.

0,1480 g Substanz ergaben bei 11° und 750 mm Druck 17 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{29}H_{24}N_4 = 428$ Mol.-Gew.	
$N = 13{,}08\ \%$	$N = 13{,}5\ \%$.

Zur Darstellung des

Oxim des μ-α-Di-Phenyl-N-Phenacyl-Imidazols



wurden 2 g Di-Phenyl-N-Phenacyl-Imidazol in circa 20 ccm Alkohol gelöst und unter Kühlung getrennte Lösungen von 0,8 g Hydroxylaminchlorhydrat in 5 g Wasser gelöst und 2 g Kalihydrat in ebenderselben Wassermenge gelöst, hinzugefügt. Dieses Gemisch wurde sodann in einem Erlenmeyer'schen Kolben drei Stunden am Rückflusskühler auf dem Sandbade erhitzt und darauf unter Umrühren mit einem Glasstabe in warmes Wasser gegossen, wobei sich das Oxim alsbald als dichte, weisse, flockige Masse niederschlug, die aus Alkohol umkrystalliert, einen krystallinischen Körper ergab, dessen Schmelzpunkt bei 225° lag.

Stickstoffbestimmung.

0,1130 g Substanz ergaben bei 19° und 742 mm Druck 12,2 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{23}H_{19}N_3O$ = 353 Mol.-Gew.	
N = 11,90 %	N = 12,10 %

Einwirkung von Bromacetophenon auf μ-α-Di-Phenyl-N-Phenacyl-Imidazol.

Alle Versuche, Bromacetophenon an das μ-α-Di-Phenyl-N-Phenacyl-Imidazol anzulagern, waren ohne Erfolg; stets bildete sich das μ-α-Di-Phenyl-Imidazol-Phenacylbromid zurück, also dasselbe Produkt, welches bei der Einwirkung von Bromacetophenon auf μ-α-Di-Phenyl-Imidazol entstanden war.

Ich führte die Versuche sowohl durch Erhitzen der Substanzen am Rückflusskühler, wie im Einschmelzrohr in alkoholischer, wie in Benzollösung aus; auch ein Zusammenschmelzen beider Substanzen führte nicht zu der gewünschten Verbindung.

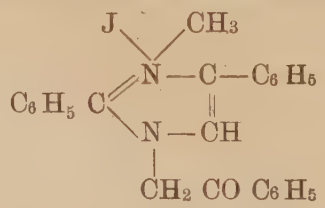
Durch den bei 222° liegenden Schmelzpunkt, sowie die ausgeführte Halogenbestimmung war das Produkt als μ-α-Di-Phenyl-Imidazol-Phenacylbromid indentifiziert.

Brombestimmung.

0,2132 g Substanz ergaben 0,0950 g Bromsilber, entsprechend 0,040 g Brom oder 18,8 % Brom.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{23}H_{19}N_2OBr = 419$ Molgew.	
Br = 19,09 %	Br = 18,80 %.

μ-α-Di-Phenyl-N-Phenacyl-Imidazol-Jodmethylat.



Während sich, wie ich soeben erwähnt habe, Bromacetophenon nicht an das μ-α-Di-Phenyl-N-Phenacyl-

Imidazol anlagert, so vollzieht sich die Anlagerung von Jodmethyl und Jodäthyl glatt.

Das Jodmethylat wurde am besten erhalten, indem 1 g μ-α-Di-Phenyl-N-Phenacyl-Imidazol mit 0,6 g Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung fünf Stunden im zugeschmolzenen Rohre auf 120° erhitzt wurde. Nach dem Erkalten des Rohres hatte sich der grösste Teil des gebildeten Produktes in Nadeln an der Glaswand abgesetzt. Dieselben wurden auf einer Filtrierplatte abgesaugt, mit Äther ausgewaschen und aus Methylalkohol umkrystallisiert.

Der flüssig gebliebene Teil des Rohrinhaltes wurde auf dem Wasserbade etwas eingeengt und in viel Äther gegossen, wodurch noch der Rest des sich gebildeten Jodmethylats in weissen Flocken ausfiel, die dann gleichfalls aus verdünntem Methylalkohol zur Krystallisation gebracht wurden. Das Produkt stellt kleine weisse Nädelchen dar vom Schmelzpunkte 198°, ist löslich in Alkohol, schwerer in heissem Wasser, unlöslich in Äther.

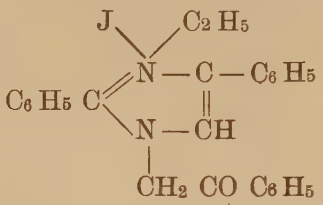
Jodbestimmung.

0,1636 g Substanz ergaben 0,080 g Jodsilber, entsprechend 0,0432 g Jod oder 26,40 % Jod.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{24}H_{21}N_2OJ$ = 480 Mol.-Gew.	
J = 26,46 %	J = 26,40 %.

Das entsprechende

μ-α-Di-Phenyl-N-Phenacyl-Imidazol-Jodäthylat



wird ganz analog dem Jodmethylat dargestellt, doch ist die Ausbeute bei ersterem eine grössere.

In weissen Nadeln krystallisierend, schmilzt es bei 202°.

Jodbestimmung.

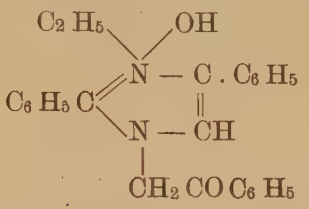
0,1830 g Substanz ergaben 0,088 g Jodsilber, entsprechend 0,0475 g Jod oder 26,0 % Jod.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{25}H_{23}N_2OJ = 494$ Mol.-Gew.	
$J = 25{,}70\ \%$	$J = 26{,}0\ \%$.

Auch in dieser Verbindung versuchte ich, das Jodatom durch Hydroxyl zu ersetzen, indem ich das μ-α-Di - Phenyl - N-Phenacyl - Imidazol - Jodäthylat in Alkohol auflöste und allmählich halogenfreie Natronlauge hinzusetzte.

Alsbald fielen weisslich gelbe Blättchen aus, die abgesaugt und mit sehr verdünntem Alkohol gewaschen wurden. Durch nochmaliges Auflösen in Alkohol, Erwärmen und Zusatz von wenig Wasser krystallisierten rein weisse Blättchen aus. Da der Schmelzpunkt bei 143° lag, vermutete ich, dass sich das μ-α-Di-Phenyl-N-Phenacyl-Imidazol zurückgebildet hätte, welche Annahme sich durch die ausgeführten Analysen als richtig erwies.

Jedenfalls bildet sich intermediär das Produkt:



welches aber nicht beständig ist und durch die Natronlauge unter Abspaltung von Aethylalkohol in μ-α-Di-Phenyl-N-Phenacyl-Imidazol zerfällt.

I. Kohlenwasserstoffbestimmung.

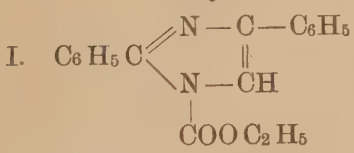
0,1215 g Substanz ergaben 0,365 g CO_2 und 0,005 g H_2O.

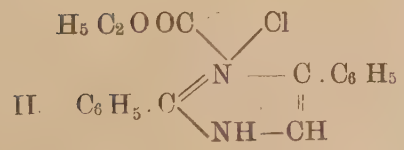
II. Stickstoffbestimmung.

0,1436 g Substanz ergaben bei 21° und 761 mm Druck 11 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{23}H_{18}N_2O$ = 338 Mol.-Gew.	
C = 81,65 %	C = 81,96 %
H = 5,32 „	H = 5,03 „
N = 8,28 „	N = 8,73 „

Einwirkung von chlorkohlensaurem Äthyl auf μ-α-Di-Phenyl-Imidazol.

I.  HCl oder



Zu einer alkoholischen Lösung von μ-α-Di-Phenyl-Imidazol wurde in einem Erlenmeyer'schen Kolben chlorkohlensaures Äthyl im Überschuss eingetragen und das Gemisch mehrere Stunden auf dem Sandbade am Rückflusskühler erhitzt. Die klare Flüssigkeit wurde sodann auf dem Wasserbade eingeengt und mit wasserfreiem Äther bis zur eben beginnenden Trübung versetzt. Nach einiger Zeit schieden sich lange Nadeln aus, die sich zu Büscheln vereinigten.

Aus Alkohol umkrystallisiert, blieb der Schmelzpunkt konstant bei 272°.

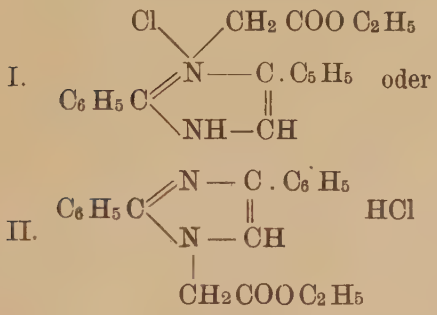
In Alkohol und heissem Wasser ist die Verbindung leicht löslich, unlöslich in Äther.

Der Chlorgehalt wurde nach Volhard titrimetrisch bestimmt.

0,220 g Substanz wurden in Wasser gelöst, mit Salpetersäure angesäuert und mit 10 ccm N-Silberlösung (1 ccm = 0,0034) versetzt. Zum Zurücktitrieren der überschüssigen Silberlösung waren 2,8 ccm 1/10 norm. Rhodanammoniumlösung nötig, entsprechend 0,02448 g Chlor oder 11,12% Cl.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{18}H_{17}N_2O_2Cl$ = 328,5 Mol.-Gew.	
Cl = 10,85 %	Cl = 11,12 %.

Einwirkung von Chloressigsäureäthylester auf μ-α-Di-Phenyl-Imidazol.



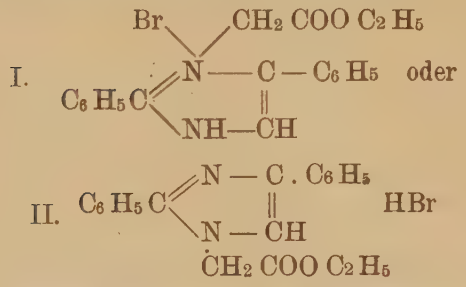
Auch Chloressigsäureäthylester lässt sich an das μ-α-Di-Phenyl-Imidazol anlagern, indem ersteres im Überschuss zu einer alkoholischen Lösung des Imidazols hinzugefügt wird. Kocht man dann dieses Gemisch drei bis vier Stunden am Rückflusskühler und giesst das Reaktionsprodukt in viel Äther, so fällt das Chloressigsäureäthylat in weissen Flocken aus. Zur Reindarstellung wurde dasselbe aus Alkohol umkrystallisiert und bildete weisse, lange Nadeln, die bei 260° schmelzen. Das Produkt ist leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser, unlöslich in Äther.

Chlorbestimmung.

0,1538 g Substanz ergaben 0,065 g Chlorsilber, entsprechend 0,0160 g Chlor oder 10,45 % Cl.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{19} H_{19} N_2 O_2 Cl$ = 342,5 Mol.-Gew.	
Cl = 10,36 %	Cl = 10,45 %.

Das entsprechende Bromderivat



wird in analoger Weise wie die Chlorverbindung dargestellt.

Aus heissem Wasser umkrystallisiert, bildet es weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 236°.

Brombestimmung.

0,2100 g Substanz ergaben 0,1030 g Bromsilber, entsprechend 0,0438 g Brom oder 20,86 % Br.

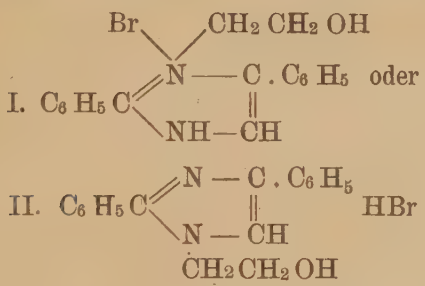
Berechnet:	Gefunden:
für $C_{19}H_{19}N_2O_2Br$ = 387 Mol.-Gew.	
Br = 20,67 %	Br = 20,86 %.

Obgleich auch in dieser Verbindung das Brom durch halogenfreie Natronlauge quantitativ abgespalten wurde, konnte ein Ersatz des Bromatoms durch Hydroxyl nicht erreicht werden. Um das durch Natronlauge abgespaltene Brom zu bestimmen, verfuhr ich folgendermassen:

0,5 g μ-α-Di-Phenyl-Imidazol-Bromessigsäureäthylat wurden in heissem Wasser gelöst, halogenfreie Natronlauge hinzugesetzt und erwärmt. Die Flüssigkeit wurde sodann mit Salpetersäure sauer gemacht, filtriert und im Filtrat das Brom nach der Volhard-schen Methode bestimmt, indem dasselbe mit 20,0 ccm

1/10 norm. Silberlösung versetzt wurde. Zum Zurücktitrieren der überschüssigen Silberlösung waren 6,9 ccm 1/10 norm. Rhodanammoniumlösung erforderlich, entsprechend 21,0 % Brom. Die theoretische Brommenge betrug, wie vorher erwähnt, 20,67 % Brom.

Anlagerung von Äthylen-Bromhydrin an μ-α-Di-Phenyl-Imidazol.



2 g Imidazol wurden in Alkohol gelöst und in einem Kölbchen mit einem Überschuss von Äthylenbromhydrin fünf Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Die klare Lösung wurde nach dem Einengen auf dem Wasserbade in Äther gegossen, der entstandene flockige Niederschlag abfiltriert, nochmals in absolutem Alkohol gelöst und mit wenig wasserfreiem Äther versetzt. Nach einigen Minuten begann die Ausscheidung von kleinen weissen Nädelchen, die in Alkohol und heissem Wasser löslich, in Äther unlöslich sind. Smp. 156°—158°.

Brombestimmung.

0,1760 g Substanz ergaben 0,0970 g Bromsilber, entsprechend 0,0412 g Brom oder 23,41 % Br.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{17}H_{17}N_2OBr = 345$ Mol.-Gew.	
Br = 23,19 %	Br = 23,41 %.

Durch Natronlauge wurde nicht nur das Halogen, sondern die ganze CH_2BrCH_2OH Gruppe abgespalten, und ich erhielt das bei 193° schmelzende Ausgangsmaterial zurück.

I. Kohlenwasserstoffbestimmung.

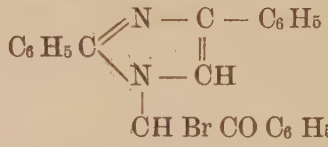
0,1235 g Substanz ergaben 0,3690 g CO_2 und 0,062 g H_2O.

II. Stickstoffbestimmung.

0,1496 g Substanz ergaben bei 11° und 789 mm Druck 15 ccm Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{15}H_{12}N_2 = 220$ Mol.-Gew.	
C = 81,83 %	C = 81,52 %.
H = 5,45 „	H = 5,63 „
N = 12,72 „	N = 12,30 „

Einwirkung von Brom auf das μ-α-Di-Phenyl-N-Phenacyl-Imidazol.



2 g μ-α-Di-Phenyl-N-Phenacyl-Imidazol wurden in Chloroform gelöst und darauf aus einem Tropftrichter zwanzig Tropfen Brom allmählich hinzugefügt. Die durch das Brom auftretende gelbliche Farbe verschwand anfangs sofort, blieb aber bei Zugabe der

letzten Tropfen Brom bestehen. Alsdann wurde die Chloroformlösung auf dem Wasserbade verdunstet, die zurückbleibende harzige Masse zur Entfernung des überschüssigen Broms öfters mit Äther ausgewaschen und der Rückstand schliesslich aus Alkohol und Wasser umkrystallisiert. Die Substanz löste sich leicht in Alkohol und Benzol, in Wasser war sie fast unlöslich. Schmelzpunkt 176°—178°.

Brombestimmung.

0,210 g Substanz ergaben 0,096 g Bromsilber, entsprechend 0,048 g Brom oder 19,43 % Br.

Berechnet: Gefunden:

für $C_{23} H_{17} N_2 OBr = 417$ Mol.-Gew.

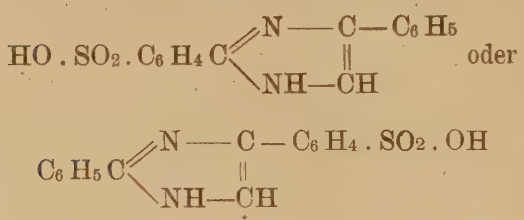
Br = 19,19 % Br = 19,43 %

Die Stellung des Bromatoms habe ich nicht näher untersucht, doch nehme ich an, dass hierbei das Brom in keinen der beiden Phenylreste, sondern in die Methylengruppe des Phenacylrestes getreten ist, weil Acetophenon sehr leicht ein Dibromid ($C_6 H_5 CO . CH Br_2$) bildet.

Bei Einwirkung von Brom auf μ-α-Di-Phenyl-N-Phenacyl-Imidazol in der Wärme fiel sofort ein dichter, weisser Niederschlag aus, der, abfiltriert, mit Äther gewaschen und auf Tonplatten getrocknet, bei 222° schmolz.

Es hatte sich also das μ-α-Di-Phenyl-Imidazol-Phenacylbromid zurückgebildet, was, ausser durch den Schmelzpunkt, noch dadurch bewiesen wurde, dass das Produkt durch Abspaltung mit halogenfreier Natronlange das bei 156° schmelzende μ-α-Di-Phenyl-N-Phenacylprodukt ergab.

μ-α-Di-Phenyl-Imidazol-Sulfonsäure.



Konzentriete Schwefelsäure wirkt auf das Imidazol sulfonierend ein.

2 g μ-α-Diphenyl-Imidazol wurden allmählich in eine kleine Menge konzentrierter Schwefelsäure eingetragen und erwärmt, wobei das Imidazol in Lösung ging und die anfangs wasserhelle Flüssigkeit sich schwach gelb färbte. Die schwefelsaure Lösung wurde dann unter Umrühren in einen mit Eiswasser gefüllten Glashafen gegossen. Die Sulfonsäure des Imidazols schied sich in dichten, weissen Flocken aus und setzte sich alsbald zu Boden. Dieselbe wurde abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und scharf getrocknet. Da das Produkt in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich war, konnte eine Krystallisation nicht erzielt werden. Die ausgeführte Schwefelbestimmung ergab jedoch, dass die Substanz analysenrein war. Der Schmelzpunkt liegt über 300°. Welcher der beiden Phenylreste sulfoniert ist, konnte ich leider nicht nachweisen.

Schwefelbestimmung.

0,200 g Substanz ergaben 0,1510 g $BaSO_4$ entsprechend 0,02074 g Schwefel oder 10,37 % S.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{15}H_{12}N_2O_3S$ = 300 Mol.-Gew.	
S = 10,70 %	S = 10,37 %.

Einwirkung von Dibromacetophenon auf μ-α-Di-Phenyl-Imidazol.

Während Bromacetophenon sich leicht an das Imidazol anlagerte, gelang die Anlagerung von Dibromacetophenon nicht. Ich führte die Versuche sowohl am Rückflusskühler aus, indem ich des Dihalogenketon mit der alkoholischen Lösung des Imidazols längere Zeit erhitzte, als auch im geschlossenen Rohr unter Anwendung verschiedener Temperaturen. Das Reaktionsprodukt, in Äther gegossen, hatte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol und wenig Äther annähernd den Schmelzpunkt 232°. Wahrscheinlich lag kein einheitlicher Körper vor, denn die ausgeführten Analysen ergaben verschiedene Resultate.

I. Brombestimmung.

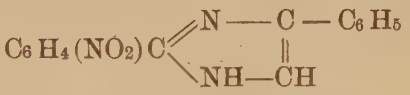
0,1936 g Substanz ergaben 0,1016 g Bromsilber, entsprechend 0,0423 g Brom oder 22,33 % Br.

II. Brombestimmung.

0,1380 g Substanz ergaben 0,0789 g Bromsilber, entsprechend 0,0332 g Brom oder 23,33 % Br.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{23}H_{18}N_2OBr_2$ = 498 Mol.-Gew.	
Br = 32,13 %	I. Br = 22,33 %
	II. Br = 23,33 „

Mononitroderivat des μ-α-Di-Phenyl-Imidazols



In circa 5 g rohe gewöhnliche Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,4 trug ich allmählich 2 g μ-α-Di-Phenyl-Imidazol ein und erwärmte darauf die Lösung in einem eingeschliffenen Kolben mit Rückflusskühler zwei Stunden auf dem Wasserbade. Das bräunlich gelbe Reaktionsprodukt goss ich sodann in mit Eisstücken abgekühltes Wasser, worauf sich die Nitroverbindung in hellgelben Flocken ausschied.

Aus verdünntem Alkohol krystallisierte das Mononitroprodukt hellgelb in der Kälte aus. Dasselbe ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwerer in Chloroform, unlöslich in Wasser. Es zersetzt sich bei 233°—235°.

In welchen der beiden Phenylreste die Nitrogruppe eingetreten ist, habe ich nicht nachgewiesen.

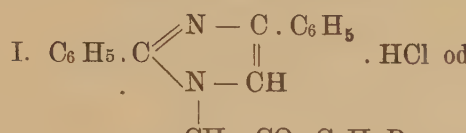
Stickstoffbestimmung.

0,1184 g Substanz ergaben bei 16° und 740 mm Druck 16,8 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{15}H_{11}N_3O_2 = 265$ Mol.-Gew.	
$N = 15{,}89\,\%$	$N = 16{,}0\,\%$.

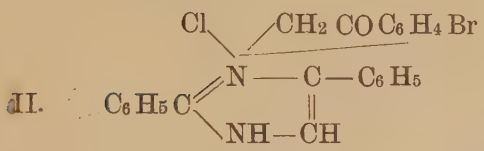
Bei Herstellung dieses Nitroderivates ist eine zu hohe Temperatur sorgfältig zu vermeiden, da sonst ein Gemisch von Mono- und Polynitroverbindungen entsteht, wie die angestellten Analysen durch zu hohen Stickstoffgehalt ergaben.

Einwirkung von Chlormethyl-4-Bromphenylketon auf μ-α-Di-Phenyl-Imidazol.



I. $C_6H_5.C$ (N — C . C_6H_5 ‖ N — CH) . HCl oder

$CH_2 . CO . C_6H_4Br$



II. Cl, $CH_2\,CO\,C_6H_4Br$, C_6H_5C (N — C — C_6H_5 ‖ NH — CH)

Das zur Darstellung dieses Körpers notwendige Keton stellte ich nach der Friedel-Crafts'schen Synthese dar, indem ich 25 g Chloracetylchlorid in einem Kölbchen mit 40 g über Chlorcalcium getrocknetem Schwefelkohlenstoff und 20 g Brombenzol versetzte In dieses Gemisch trug ich dann bei Sonnenlicht allmählich 25 g fein gepulvertes Aluminiumchlorid ein und überliess das Reaktionsprodukt mehrere Stunden, ohne Anwendung von Wärme, sich selbst. Schliesslich goss ich dasselbe nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs in dünnem Strahle unter Umrühren in eine geräumige Porzellanschale, in der sich kleine Eisstückchen befanden. Es bildete sich hierbei eine gelbliche Masse, die, abgesaugt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, schöne lange Nadeln ergab.

Molekulare Mengen des so erhaltenen Chlormethyl-4-Bromphenylketons (2 g) und des μ-α-Di-Phenyl-Imidazols (2 g) wurden in alkoholischer Lösung fünf Stunden im Einschmelzrohr auf 150° erhitzt. Da das resultierende Reaktionsprodukt eine klare Flüssigkeit war, engte ich dasselbe auf dem Wasserbade noch

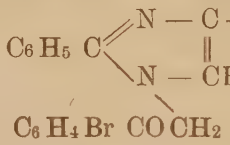
etwas ein und goss es dann in etwa 100 ccm wasserfreien Äther, wodurch sofort ein weisser Niederschlag entstand, der nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol kleine Nädelchen vom Schmelzpunkte 253° bildete.

Chlor- und Brombestimmung.

0,2000 g Substanz ergaben 0,1407 g Halogensilber, entsprechend 0,0513 g Halogen oder 25,65 % Chlor + Brom. Gewichtsverlust im Chlorstrom 0,0201 g.

	Berechnet:	Gefunden:
für $C_{23}H_{18}N_2OClBr$ = 453,5 Mol.-Gew.		
	Cl + Br = 25,46 %	Cl + Br = 25,65 %
	Br = 17,64 „	Br = 18, 0 „
	Cl = 7,82 „	Cl = 7,65 „

Auch aus dieser letztgenannten Verbindung lässt sich das Chlor quantitativ durch Natronlauge abspalten, und man erhält dann das folgende Produkt:



Die Abspaltung wurde in der Weise bewerkstelligt, dass das Chlormethyl-Bromphenylketon — Anlagerungsprodukt in Alkohol unter Erwärmen gelöst und alkoholische, halogenfreie Natronlauge und Wasser, letzteres immer in geringer Menge hinzugefügt wurde.

Alsbald schieden sich kleine Nädelchen aus, die nach dem Auswaschen und Trocknen nochmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurden. Schmelzpunkt 200°—202°.

Brombestimmung.

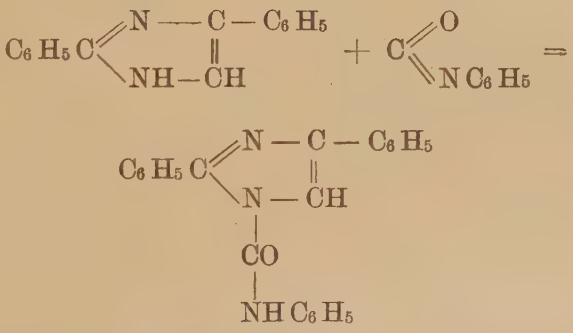
0,2938 g Substanz ergaben 0,1330 g Bromsilber, entsprechend 0,0566 g Brom oder 19,26 % Br.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{23}H_{17}N_2OBr = 417$ Mol.-Gew.	
$Br = 19{,}18\ \%$	$Br = 19{,}26\ \%$.

Bei der

Einwirkung von Phenylisocyanat auf μ-α-Di-Phenyl-Imidazol

glaubte ich, ein Harnstoffderivat erhalten zu können nach der Gleichung:



Ich führte diese Versuche sowohl am Rückflusskühler in Benzollösung, als auch bei höherer Temperatur im geschlossenen Rohr aus. Stets resultierte eine krystallinische Masse, welche von der grün aussehenden Benzollösung abfiltriert, auf Tonplatten getrocknet und in Chloroform, dem etwas Benzol oder Alkohol hinzugesetzt war, gelöst wurde. Nach einiger Zeit begann die Ausscheidung von kleinen, glänzenden Nadeln, die bei 235° schmolzen.

Statt des erwarteten Harnstoffderivates hatte sich, wie aus dem Schmelzpunkt und den Analysen hervorging, Di-Phenyl-Harnstoff gebildet, während sich der Imidazolring jedenfalls ganz aufgespalten hatte.

Kohlenwasserstoffbestimmungen.

I. 0,1010 g Substanz ergaben 0,2740 g CO_2 und 0,0560 g H_2O.

II. 0,0944 g Substanz ergaben 0,2554 g CO_2 und 0,0502 g H_2O.

III. 0,1256 g Substanz ergaben 0,3406 g CO_2 und 0,0652 g H_2O.

Stickstoffbestimmung.

0,0984 g Substanz lieferten bei 762 mm Druck und 16° 11,0 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{13}H_{12}N_2O$ = 212 Mol.-Gew.	
C = 73,58 %	C = I. 73,98 %
	II. 73,81 „
	III. 73,99 „
H = 5,66 „	H = I. 6,16 „
	II. 5,97 „
	III. 5,77 „
N = 13, 2 „	N = 13, 0 „

Einwirkung von Methylenjodid auf μ-α-Di-Phenyl-Imidazol.

Während sich Halogenalkyle leicht an das Imidazol anlagerten, gelang mir die Addition von Methylenjodid (CH_2J_2) nicht.

Molekulare Mengen Methylenjodid und Imidazol wurden in Benzollösung zwölf Stunden im Bombenrohr auf 100° erhitzt. Aus der Lösung schied sich nach dem Erkalten eine weisse, flockige Masse ab, die abfiltriert, in Alkohol gelöst und in viel Äther gegossen wurde. Der sofort entstehende Niederschlag wurde durch nochmaliges Lösen in Alkohol und Versetzen mit Äther gereinigt.

Der Schmelzpunkt lag bei 166°.

Da durch die Analyse ein viel zu niedriger Jodgehalt festgestellt wurde, wandte ich bei einem neuen Versuche Methylenjodid im Überschuss an unter Berücksichtigung vorschiedener Temperaturen; aber auch auf diese Weise gelangte ich zu keinem stimmenden Resultat.

Jodbestimmungen.

I. 0,2190 g Substanz ergaben 0,1288 g Jodsilber, entsprechend 0,069 g Jod oder 31,80 % J.

II. 0,2301 g Substanz ergaben 0,1372 g Jodsilber, entsprechend 0,0741 g Jod oder 32,21 % J.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{16}H_{14}N_2J_2$	= 488 Molgew.
J = 52,05 %	J = I. 31,80 %
	II. 32,21 „

Eine

Anlagerung von Chloracetessigsäureäthylester an μ-α-Di-Phenyl-Imidazol

konnte gleichfalls nicht erzielt werden.

Unter den gleichen Bedingungen, wie bei den Versuchen mit Methylenjodid erhielt ich ein dunkel-

gefärbtes Reaktionsprodukt, das nach dem Kochen mit gereinigter Tierkohle bis fast zur Trockene eingedampft und alsdann aus Alkohol und Chloroform umkrystallisiert wurde.

Die Verbindung war schwer löslich in Alkohol und Benzol, leicht löslich in Chloroform, auch in heissem Wasser, woraus sie sich in der Kälte in warzenförmigen Krusten abschied, die bei circa 260°—262° schmolzen.

Chlorbestimmung.

0,1649 g Substanz ergaben 0,0776 g Chlorsilber, entsprechend 0,192 g Chlor oder 11,6 % Cl.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{21}H_{21}N_2O_3Cl$	= 384,5 Molgew.
Cl = 9,23 %	Cl = 11,6 %.

Einwirkung von Brom auf μ-α-Di-Phenyl-Imidazol.

Bringt man molekulare Mengen Brom und μ-α-Di-Phenyl-Imidazol mit wenig Wasser zusammen und erhitzt dieses Gemisch im geschlossenen Rohr zwölf Stunden auf 100°, so wird ein Wasserstoffatom durch Brom ersetzt. Die vor dem Erhitzen gelb gefärbte Bromlösung war wasserhell geworden, und an den Wänden des Rohres hatten sich kleine Nädelchen angesetzt. Nach dem Erkalten wurde sodann das Einschmelzrohr geöffnet, das Reaktionsprodukt herausgespült und nach dem Auswaschen mit Wasser aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt 158°—160°.

Brombestimmung.

für Monobrom-Di-Phenyl-Imidazol.

0,2224 g Substanz ergaben 0,1383 g Ag Br, entsprechend 0,05885 g Brom oder 26,46 % Br.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{15} H_{11} N_2 Br = 299$ Mol.-Gew.	
Br = 26,75 %	Br = 26,46 %.

Bei Anwendung von 2 Molekülen Brom auf ein Molekül Imidazol werden zwei Wasserstoffatome durch Brom substituiert. Die Darstellung geschieht in analoger Weise, wie bei dem Monobrom-Di-Phenyl-Imidazol. Das Produkt bräunt sich bei 170° und schmilzt bei 178°—180°.

Brombestimmung.

für Dibrom-Di-Phenyl-Imidazol.

0,1710 g Substanz ergaben 0,1730 g Ag Br, entsprechend 0,0736 g Brom oder 43,04 % Br.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{15} H_{10} N_2 Br_2 = 378$ Mol.-Gew.	
Br = 42,3 %	Br = 43,0 %.

Während nun mit der dreifach berechneten Menge Brom glatt drei Wasserstoffatome des Imidazols substituiert werden, gelingt ein Ersatz eines vierten Wasserstoffatoms bei Anwendung von vier Molekülen Brom nicht; es bildet sich vielmehr gleichfalls das Tribrom-Di-Phenyl-Imidazol, während die überstehende Flüssigkeit im Rohr noch gelb gefärbt ist, ein Beweis dafür, dass nicht sämtliches Brom in Reaktion getreten ist.

Bei einem grossen Überschuss von Brom lässt sich aber doch noch ein viertes Wasserstoffatom durch

Brom ersetzen, und man erhält Tetrabrom-Di-Phenyl-Imidazol.

Der Schmelzpunkt der Tribromverbindung liegt bei 210°, der des Tetrabromproduktes bei 220°.

Brombestimmung.

für Tribrom-Di-Phenyl-Imidazol.

I. 0,1680 g Substanz ergaben 0,2088 g Ag Br, entsprechend 0,0883 g Brom oder 52,87 % Br.

II. Angewandt 4 Moleküle Brom:

0,1278 g Substanz ergaben 0,1584 g Bromsilber, entsprechend 0,0674 g Brom oder 52,70 % Br.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{15} H_9 N_2 Br_3$ = 457 Mol.-Gew.	
Br = 52,51 %	Br = I. 52,87 %
	II. 52,70 „

Brombestimmung.

für Tetrabrom-Di-Phenyl-Imidazol.

0,1108 g Substanz ergaben 0,1562 g Bromsilber, entsprechend 0,0664 g Brom oder 60,0 % Br.

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{15} H_8 N_2 Br_4$	= 536 Molgew.
Br = 59,70 %	Br = 60,0 %.

Die Stellung der Bromatome konnte ich leider nicht nachweisen.

Reduktionsversuch des β-α-Di-Phenyl-Imidazols mittelst Zinkstaubdestillation.

Zur Vorbereitung dieses Versuches wurden erbsengrosse Bimsteinstückchen mit einem aus Zinkstaub und Wasser hergestellten Brei überzogen und in einer Porzellanschale zur Verdampfung des Wassers über freier Flamme getrocknet.

Alsdann wurde ein circa 80 cm langes Bajonettrohr, welches an der Spitze mit einem Asbestpfropfen verschlossen war, wie folgt, beschickt:

In das untere Ende der Röhre kam zunächst eine circa 5 cm lange Schicht Zinkstaub, auf diese einige Gramm des Imidazols, welches vorher innig mit etwa 20 g Zinkstaub verrieben worden war, und schliesslich die mit Zink überzogenen Bimsteinstückchen.

Dieses so beschickte Bajonettrohr wurde dann in einen schräg gestellten Verbrennungsofen gelegt und zwar in der Weise, dass das weite Ende etwas aus dem Ofen hervorragte. Am entgegengesetzten Ende wurde ein K i p p 'scher Apparat mit der Röhre in Verbindung gesetzt und so lange ein starker Wasserstoffstrom hindurch geleitet, bis die Luft aus derselben verjagt war. Hat man sich davon überzeugt, so verlangsamt man den Wasserstoffstrom und beginnt vorsichtig mit dem Erhitzen der Bimsteinstücke. An das offene Ende der Röhre wurde inzwischen ein Vorstoss angebracht, der mittelst Asbestpapiers fest anschloss,

und dieser mit einer W u l f f 'schen Flasche verbunden, in der sich verdünnte Salzsäure befand.

Nach etwa einer halben Stunde erhizt man stärker und verfährt dann gerade so, wie bei Kohlenwasserstoffbestimmungen.

Am Ende der Röhre, sowie im Vorstoss bildete sich schliesslich ein krystallinischer Körper, welcher, wie der Schmelzpunkt zeigte, das Ausgangsmaterial darstellte. Daneben war auch ein schwacher Geruch nach Benzaldehyd zu bemerken, sodass eine teilweise Zersetzung eingetreten sein musste.

Die in der W u l f f 'schen Flasche enthaltene Salzsäure prüfte ich nach der Neutralisation vermittelst der Chlorkalkprobe auf Anilin, wobei keine Reaktion wahrzunehmen war.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landes-Universität Rostock auf Anregung des Herrn Privatdozenten Dr. F. Kunckell ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. A. Michaelis und Herrn Privatdozenten Dr. F. Kunckell für die freundliche Unterstützung und die wertvollen Ratschläge, die mir während meiner Arbeit stets in reichem Masse zu teil wurden, meinen herzlichsten Dank auch an dieser Stelle auszusprechen.